



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 199 50 952 A 1

(51) Int. Cl.⁷:
C 07 C 27/00

C 07 C 37/08
C 07 C 45/53
C 07 C 39/04
C 07 C 49/08
B 01 J 19/24
B 01 J 14/00

(21) Aktenzeichen: 199 50 952.2
(22) Anmeldetag: 22. 10. 1999
(43) Offenlegungstag: 26. 4. 2001

(71) Anmelder:

Phenolchemie GmbH & Co. KG, 45966 Gladbeck,
DE

(72) Erfinder:

Weber, Manfred, Dr., 45721 Haltern, DE; Tanger,
Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 44879 Bochum, DE; Kleinloh,
Werner, Dipl.-Chem. Dr., 45721 Haltern, DE

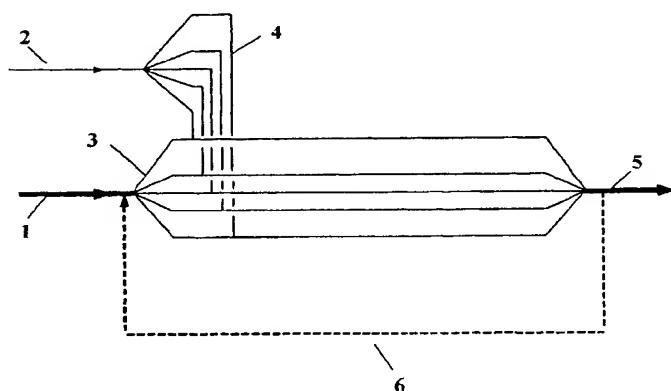
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Phenol und Aceton durch säurekatalysierte homogene Spaltung von Cumolhydroperoxid

(57) Die säurekatalysierte homogene Spaltung von Cumolhydroperoxid erfolgt üblicherweise in mehreren in Reihe geschalteten Rohrbündelwärmeübertragern, derart, daß ein Teil des Spaltproduktes zurückgeführt und dem Zustrom zur Spaltung beigemischt wird. Bei geringen Kreislaufmengen, die die Selektivität begünstigen, treten jedoch Probleme beim Einmischen des Säurekatalysators in das Reaktionsgemisch auf.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion daher in einem Mikroreaktor durchgeführt, wobei der Säurekatalysator in jeden Mikrokanal für das Reaktionsgemisch eindosiert wird.

Herstellung von Phenol und Aceton.



DE 199 50 952 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton durch selektive säurekatalysierte homogene Spaltung von Cumolhydroperoxid (kurz: CHP) und hierzu geeignete Vorrichtungen.

Bei der Herstellung von Phenol und Aceton aus Cumol wird in einer ersten Reaktionsstufe, der sogenannten Oxidation, Cumol zu Cumolhydroperoxid (kurz: CHP) oxidiert. Anschließend wird das Oxidat in einer Vakuumdestillation, der sogenannten Konzentrierung, von 20 bis 30 Gew.-% auf 65 bis 90 Gew.-% CHP-Gehalt aufkonzentriert. Man erhält das sogenannte technische CHP, das neben CHP im wesentlichen Cumol sowie in geringem Umfang Nebenprodukte aufweist. In einer zweiten Reaktionsstufe, der sogenannten Spaltvorrichtung, wird das technische CHP durch Einwirken einer Säure, zumeist Schwefelsäure, in Phenol und Aceton gespalten, die nachfolgend in der sogenannten Aufarbeitung im wesentlichen destillativ aus dem Spaltprodukt gewonnen werden. In der Oxidation gebildete Dimethylphenylcarbinol (kurz: DMPC) teilweise in Alpha-Methylstyrol (kurz: AMS) und Wasser gespalten. AMS wiederum kann im sauren Spaltprodukt hochsiedende Nebenprodukte wie PolyAMS oder Cumylphenole bilden, wodurch die Selektivität des Gesamtprozesses maßgeblich negativ beeinflusst wird. Der Durchführung der CHP-Spaltung kommt deshalb eine besondere Bedeutung für die Selektivität des Gesamtprozesses zu.

Die CHP-Spaltung ist eine sehr schnelle und sehr exotherme autokatalytische Reaktion. Daher erfordert die technische Durchführung der CHP-Spaltung besondere Maßnahmen, um ein Durchgehen der Reaktion (eine sogenannte "runaway reaction") zu verhindern. Zum Beispiel besteht bei Ausfall von Pumpen auf der Produkt- und/oder Kühlmediumseite die Gefahr, daß es an Stellen mit hoher CHP-Konzentration infolge unzureichender Wärmeabfuhr zu einem spontanen Durchgehen der Reaktion und sicherheitstechnisch kritischen Situationen kommt.

In dem Patentdokument DBP 1 112 527 wird ein Verfahren beschrieben, in dem konzentriertes technisches CHP in überschüssiger Schwefelsäure dispergiert und dann durch mehrere hintereinandergeschaltete Rohrbündelwärmeübertrager geleitet wird, in denen die durch die CHP-Spaltung entstehende Reaktionswärme abgeführt wird; anschließend werden Schwefelsäure und organische Phase voneinander getrennt. Die Schwefelsäure wird zurückgeführt, das Spaltprodukt wird neutralisiert und aufgearbeitet. Die überschüssige wässrige Schwefelsäure besitzt eine ausreichende Wärmekapazität, um bei Ausfall der Kühlung die freiwerdende Reaktionswärme zu puffern. Durch die direkte Wärmeübertragung zwischen den kleinen organischen Tropfen und der umgebenden Schwefelsäure wird zudem eine ausreichend schnelle Wärmeübertragung erreicht, so daß eine Überhitzung der organischen Phase unter Dampfbildung bzw. ein Druckaufbau nicht auftritt. Mit dieser sogenannten heterogenen Spaltung sind aber keine hohen Selektivitäten erreichbar, da in der im Kreis geführten Schwefelsäure verstärkt Nebenreaktionen unter Bildung von Hochsiedern ablaufen.

Höhere Selektivitäten werden mit einer sogenannten homogenen Spaltung erreicht. Hierbei wird nur eine geringe Menge an Schwefelsäure in der organischen CHP-haltigen Flüssigkeit, die der Spaltvorrichtung zugeführt wird, gelöst. Da die Wärmekapazität der organischen Flüssigkeit aber gering ist, dürfen in der Spaltvorrichtung keine hohen CHP-Konzentrationen vorliegen, da sonst bei Ausfall der Kühlung durch z. B. Pumpenausfall zu hohe Temperaturen bzw.

Drücke durch spontane Zersetzung von CHP auftreten würden. So würde sich beispielsweise eine 70 Gew.-%ige CHP-Lösung unter Säureeinfluß ausgehend von z. B. 50°C in Sekunden auf über 500°C erwärmen, sofern der technische

Apparat nicht vorher aufreißt. Ursache für diese Erwärmung ist, daß der Wärmeübergangskoeffizient bei bedingt durch Pumpenausfall ruhender Flüssigkeit auf der Produkt- oder/und Kühlmediumseite bei technisch üblichen Rohrdurchmessern zu gering ist, um die freiwerdende Reaktionswärme an die Umgebung abzuführen.

Alle technischen Anlagen für die homogene Spaltung von technischem CHP werden deshalb so konzipiert, daß in der Spaltvorrichtung nur maximale CHP-Konzentrationen vorliegen, die selbst unter der Annahme eines spontanen Durchgehens der Reaktion nicht zu einer unzulässigen Temperatur- bzw. Druckerhöhung im System führen. Es muß technisch somit gewährleistet sein, daß das 65 bis 90 Gew.-%ige technische CHP bei-Eintritt in die Spaltvorrichtung spontan auf unkritische CHP-Konzentrationen, üblicherweise auf unter 10 Gew.-%, verdünnt wird.

So wird z. B. in US-Patent 4 358 618 die Spaltung in einem ideal durchmischten Apparat beschrieben, bei dem die Wärme durch außenliegende Kühler abgeführt wird. Die Selektivität einer solchen Spaltung soll durch nachgeschaltete Rohrreaktoren verbessert werden, wobei die Fahrweise folgendermaßen ist: Im ideal durchmischten ersten Apparat wird technisches CHP durch Zugabe einer Säure bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 90°C bis auf Restkonzentrationen von 0,5 bis 5 Gew.-% gespalten. Dabei wird das DMPC zum Teil in AMS und Wasser gespalten, ein Teil des DMPC reagiert mit CHP zu Dicumylperoxid (kurz: DCP). Im nachgeschalteten ersten Rohrreaktor wird das CHP auf Restgehalte unter 0,4 Gew.-% gespalten, die Temperaturen sind dabei ähnlich hoch wie im Hauptreaktor. Im zweiten Rohrreaktor wird schließlich das zuvor gebildete DCP in AMS, Phenol und Aceton gespalten, wobei Temperaturen im Bereich 120 bis 150°C eingestellt werden. Hierbei wird außerdem restliches DMPC zu AMS und Wasser umgesetzt. Im US-Patent 4 358 618 wird durch die Verwendung eines ideal durchmischten Apparates als erste Reaktionsstufe erreicht, daß die CHP-Konzentration in der Spaltvorrichtung unterhalb 5 Gew.-% liegt. Die Austrittskonzentration aus diesem Apparat liegt nämlich laut Patentanspruch bei maximal 5 Gew.-%, in einem ideal durchmischten Apparat ist aber dann auch im gesamten Behälter die CHP-Konzentration nicht höher, so daß bei Ausfall der (vermutlich) außenliegenden Kühlung und dadurch initiierten sofortigen Unterbrechung der Zufuhr von CHP-Konzentrat eine unzulässig hohe Temperaturerhöhung im Spalsystem nicht auftritt.

Ebenso wie in US-Patent 4 358 618 wird auch in US-Patent 5 254 751 eine homogene Spaltung beschrieben. Im Gegensatz zu US-Patent 4 358 618 wird nach US-Patent 5 254 751 aber die CHP-Spaltung in drei hintereinander geschalteten Kühlern bei 45 bis 75°C durchgeführt, wobei es sich offensichtlich um Rohrbündelwärmeübertrager handelt, in denen die Reaktionsmasse durch den Mantelraum unter Rohrströmungsbedingungen fließt. Das Reaktionsprodukt (d. h. das Spaltprodukt) wird dabei zur Erzielung hoher Selektivitäten größtenteils im Kreis durch die drei Reaktoren gefahren, wobei das Verhältnis von Kreislaufmassenstrom zum zuströmenden technischen CHP-Massenstrom, das sogenannte Kreislaufverhältnis λ , im Bereich von 10 bis 25 liegen soll. Als weitere Bedingung zur Erzielung hoher Selektivitäten wird genannt, daß im Ablauf aus dem Reaktorsystem noch 0,3 bis 1,5 Gew.-% Restgehalte an CHP vorliegen müssen. Das Spaltprodukt wird anschließend durch Erwärmung auf 80 bis 110°C unter Rohrströmungsbedingungen thermisch behandelt, um das DMPC und das in der Spaltung

gebildete DCP in Phenol, Aceton und AMS zu überführen.

Fig. 1 zeigt ein Prinzipschema dieser in US-Patent 5 254 751 beschriebenen CHP- und DMPC/DCP-Spaltung. Im Reaktor 1 erfolgt unter Rohrströmungshedingungen die CHP-Spaltung. Ein Teil des Spaltproduktes wird über Rohrleitung 3 abgezweigt und nach Zugabe von Säure als Katalysator über Leitung 4 vermisch, bevor dieses Gemisch in den Reaktor 1 eintritt. Der andere Teil des Spaltproduktes wird über Rohrleitung 5 dem Rohrreaktor 2 zur DMPC/DCP-Spaltung zugeführt. Das Kreislaufverhältnis λ ergibt sich als das Verhältnis von Kreislaufmassenstrom in Leitung 3 vor der CIP-Zumischung zum CHP-Zustrom über Leitung 4. Der Spaltproduktkreislauf wird über eine Pumpe 7 (Kreislaufpumpe) erzeugt. Das Spaltprodukt, das z. B. frei aus dem Kreislauf abläuft, wird mittels einer weiteren Pumpe 8 zum nachgeschalteten DMPC/DCP-Reaktor 2 gefördert. Nach EP-Patent 0 670 296 kann auf Pumpe 8 auch verzichtet werden.

Durch den relativ hohen Spaltproduktkreislauf über Leitung 3 in der ersten Reaktionsstufe wird in US-Patent 5 254 751 erreicht, daß das über Leitung 4 in die Spaltvorrichtung eindosierte CIP-Konzentrat sofort auf niedrige Konzentrationen verdünnt wird. Bei einem Kreislaufverhältnis von z. B. $\lambda = 17$ und einer CHP-Konzentration von 80 Gew.-% im Zulauf wird die CHP-Konzentration sofort auf unter 5 Gew.-% und damit auf unkritische Konzentrationen verdrückt.

Sowohl das Verfahren gemäß US-Patent 4 358 618 als auch das Verfahren gemäß US-Patent 5 254 751 weisen Spaltvorrichtungen auf, die Reaktoren zur CHP-Spaltung und zur DMPC/DCP-Spaltung umfassen. Da die Spaltreaktion von CIP erster Ordnung bezüglich CHP ist, wird das Volumen eines wie in US-Patent 4 358 618 beschriebenen ideal rückvermischten Apparates zur CHP-Spaltung infolge einer niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute groß sein. Ein in US-Patent 5 254 751 beschriebener Rohrreaktor hat zwar eine bessere Raum-Zeit-Ausbeute bezüglich der Spaltung von CIP, infolge der beschriebenen hohen Kreislaufverhältnisse steigt das Volumen der Spaltapparatur aber wieder an. Somit arbeiten beide Verfahren mit relativ großvolumigen und damit kostenintensiven Apparaturen und Rohrleitungssystemen.

Entgegen der Lehre in US-Patent 5 254 751, nach der hohe Kreislaufverhältnisse von über 10 zur Erzielung hoher Selektivitäten erforderlich sind, wird in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 198 58 770.8 beschrieben, daß gerade kleinere Kreislaufverhältnisse zu höheren Selektivitäten führen. DE-198 58 770 lehrt, daß in herkömmlichen technischen Anlagen mit z. B. Rohrbündelwärmeübertragern als CHP-Reaktoren das Kreislaufverhältnis λ vorzugsweise bei 5 bis 7 liegen sollte, um in Verbindung mit zusätzlichen technischen Maßnahmen wie z. B. der Spülung der Spaltapparatur mit Cinnol bei Pumpenausfall den Prozeß ohne sicherheitstechnische Bedenken zu betreiben. Bei diesen Kreislaufverhältnissen ergeben sich durch die verringerte Bildung von Hochsiedern verbesserte Selektivitäten, und das Volumen der Apparate und Rohrleitungen sinkt.

In eigenen Laboruntersuchungen, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegen, wurde bei Versuchen mit noch niedrigeren Kreislaufverhältnissen von unter 5 festgestellt, daß trotz grundsätzlich mit absinkendem Kreislaufverhältnis zunächst steigender Selektivität das Einmischen der zu meist als Katalysator verwendeten Schwefelsäure in die organische Flüssigkeit immer schwieriger wird. Vermutlich durch abnehmende Löslichkeit der Säure in einem Spaltprodukt mit zunehmendem CHP-Gehalt, im Grenzfall reinem

technischen CHP-Konzentrat, findet an der Dosierstelle ein nicht mehr gleichmäßiges Einmischen der Schwefelsäure statt, erkennbar durch starke Druckschwankungen. Eine gleichmäßige Temperaturlösung ist unter diesen Bedingungen in herkömmlichen technischen Anlagen kaum möglich, so daß die Selektivität sich bei weiter sinkenden Kreislaufverhältnissen wieder zunehmend verschlechtert.

Damit stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Phenol und Aceton durch säurekatalysierte homogene Spaltung von technischem CHP bereitzustellen, das unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Belange eine weitere Absenkung des Kreislaufverhältnisses bei gleichzeitiger Verbesserung der Selektivität ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst gemäß Patentanspruch 1 durch ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton durch säurekatalysierte homogene Spaltung von CHP in einer Spaltvorrichtung mit einem oder mehreren Reaktoren mit Rohrströmungscharakteristik, das dadurch gekennzeichnet ist, daß für die Spaltung zumindest ein Mikroreaktor mit Mikrokanälen für das Reaktionsgemisch verwendet wird, wobei der Säurekatalysator in jeden einzelnen dieser Mikrokanäle eindosiert wird.

Gegenstand der Erfindung ist gemäß Patentanspruch 18 ferner ein Mikroreaktor zur Herstellung von Phenol und Aceton durch säurekatalysierte homogene Spaltung von CHP, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch und Mikro-Zuführungskanäle für den Säurekatalysator zum Reaktionsgemisch aufweist, wobei ein Zuführungskanal für Säure jeweils in einen Mikrokanal für das Reaktionsgemisch einmündet. Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Vorrichtung gemäß Patentanspruch 24. Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindungsgegenstände enthalten jeweils die Unteransprüche.

Es wurde überraschend gefunden, daß bei geeigneter erfindungsgemäßer Zudosierung des Säurekatalysators in sogenannten Mikroreaktoren eine Fahrweise mit sehr kleinen Kreislaufverhältnissen λ von unter 5 möglich ist, die eine weitere deutliche Verbesserung der Selektivität bewirkt. Vorzugsweise beträgt das Kreislaufverhältnis λ erfindungsgemäß 0,1 bis 4, besonders bevorzugt 0,1 bis 2. Es kann jedoch auch vollständig auf eine Kreislaufführung von Spaltprodukt verzichtet werden.

Mikroreaktoren im Sinne der Erfindung sind Apparaturen mit Strömungskanälen, deren hydraulischer Durchmesser im Mikrometer- bis Millimeterbereich liegt (sogenannte Mikrokanäle). Die Herstellung solcher Mikroreaktoren mit Mikrokanälen ist gerade in den letzten Jahren durch Fortschritte in der Feinwerktechnik möglich geworden. Für die Spaltung von CHP sind bevorzugt Mikroreaktoren geeignet, die gleichzeitig als Wärmeübertrager konzipiert sind, in denen also Produkt- und Kühlkanäle nebeneinander angeordnet sind. Auf diese Weise kann eine ausreichend hohe volumenspezifische Wärmeübertragungsfläche bereitgestellt werden, die auch z. B. bei Ausfall der Pumpensysteme auf der Produkt- oder/und Kühlseite ein Durchgehen der Reaktion verhindert.

Üblicherweise weisen die erfindungsgemäß verwendeten Mikroreaktoren eine volumenspezifische Oberfläche zur Wärmeübertragung von größer oder gleich $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ auf. Als Kühlmedium dient vorzugsweise Wasser.

Ein besonderes Merkmal des erfindungsgemäß für die CHP-Spaltung geeigneten Mikroreaktors ist, daß auf der Produktseite die als Katalysator benötigte Säure in jeden einzelnen Mikrokanal für das Reaktionsgemisch eindosiert wird, wobei die Säure selbst durch spezielle Mikro-Zuführungskanäle bis zu den Dosierstellen geleitet wird. Dadurch wird eine schnelle und gleichmäßige Mikrovermischung der

Säure in den CHP-haltigen Zustrom erreicht. Fig. 2 zeigt schematisch diese Stromführung: Das an den Mikroreaktor in üblichen Rohrleitungen 1 herangeführte CHP-Konzentrat oder das zuvor durch ein kleines Kreislaufverhältnis verdünnte technische CHP und die über Leitung 2 zugeführte Säure werden im Mikroreaktor zunächst – in Mikrokanäle 3 für das Reaktionsgemisch und Mikro-Zuführungskanäle 4 für die Säure aufgeteilt, dann wird jeweils ein Produktkanal 3 für Reaktionsgemisch mit einem Säurekanal 4 vereinigt. Nach der Reaktion werden die Produkkanäle im Mikroreaktor wieder vereinigt und das Spaltprodukt strömt über Rohrleitung 5 in die nachfolgende Weiterverarbeitung oder wird zum Teil gegebenenfalls zurückgeführt (über die in Fig. 2 gestrichelte Rohrleitung 6).

Ein weiteres bevorzugtes Merkmal des erfindungsgemäß für die Spaltung geeigneten Mikroreaktors ist, daß die Produkkanäle 3 für das Reaktionsgemisch an den Stellen, an denen die Säure eindosiert wird, bereits gekühlt werden. Da selbst bei Ausfall der Strömung der Wärmedurchgang zwischen Produkt- und Kühlkanal in solchen Mikrostrukturen noch sehr hoch ist, kann so die bei der weiter ablaufenden CHP-Zersetzung entstehende Wärme noch abgeführt und ein Durchgehen der Reaktion vermieden werden. Es wurde zum Beispiel gefunden, daß rechteckige Kanäle für das Reaktionsgemisch mit einer Kanalhöhe von 250 µm (Mikrometer) geeignet sind, um eine Spaltung von 67 Gew.-%igem technischen CHP ohne Kreislauf sicher zu betreiben. Die Höhe des angrenzenden Kühlkanals ist dann beispielsweise 1000 µm (Mikrometer). Die Kanalbreiten können bis zu einigen Millimetern betragen. Unter diesen Bedingungen findet auf beiden Seiten auch bei ruhenden Flüssigkeiten, das heißt bei Ausfall der Förderpumpen, nach ein ausreichend hoher Wärmeübergang statt. Weiterhin reicht die vierfach höhere Masse an Kühlmedium aus, um die in diesem Fall entstehende Zersetzungswärme ohne zu starke Temperaturanstiege aufzunehmen.

Diese bevorzugte Ausführung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens, die zusätzlich durch die Kühlung bereits der Dosierstellen für die Säure in das Reaktionsgemisch gekennzeichnet ist, unterscheidet sich damit wesentlich von den herkömmlichen Verfahren bzw. Vorrichtungen, in denen die Säure bereits dem noch ungekühlten Zulauf zu den gekühlten CHP-Spaltreaktoren zugesetzt wird, und bietet sicherheitstechnische Vorteile.

Der erfindungsgemäße Mikroreaktor wird vorzugsweise aus (Edel-)Stahl hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung weisen die Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch einen hydraulischen Durchmesser von bis zu 1000 µm, vorzugsweise von 50 bis 500 µm, auf die in unmittelbarer Nachbarschaft dazu angeordneten Kühlkanäle sind ausgehend von der Größe der Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch und dem CHP-Gehalt im Reaktionsgemisch so zu dimensionieren, daß selbst bei ruhender Flüssigkeit wie beschrieben eine ausreichende Wärmeabfuhr gewährleistet ist. Die Größe der Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch und der Zuführungskanäle für die Säure ist ferner so zu wählen und aufeinander abzustimmen, daß das Einnischen der Säure ins Reaktionsgemisch problemlos erfolgt. Hierbei sind die übrigen Randbedingungen wie z. B. die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und der Säure oder eine zusätzliche Wasserzugabe zu berücksichtigen. Geeignete Abmessungen sind zum Beispiel für die Reaktionskanäle eine Kanalhöhe von 100 µm und eine Kanalbreite von 5000 µm, d. h. ein hydraulischer Durchmesser von 200 µm, und für die Kühlkanäle eine Kanalhöhe von 500 µm und eine Kanalbreite von 5000 µm, d. h. ein hydraulischer Durchmesser von 900 µm. Reaktions- und Kühlkanal sind

z. B. an ihren Breitseiten (je 5000 µm) durch eine dünne Wand aus z. B. Edelstahl mit einer Dicke von 1 mm getrennt. Die auf das Volumen der Reaktionskanäle bezogene Wärmeübertragungsfläche ist dann 10 000 m²/m³. Selbst bei ruhenden Flüssigkeiten (Pumpenausfall) sowohl auf der Produkt- als auch auf der Kühlseite ist der Wärmedurchgangskoeffizient hierbei immer noch 2000 W/m²K, so daß eine ausreichend hohe Wärmeabfuhr gewährleistet ist. Geeignete Abmessungen können aber auch durch einfache Laborversuche ermittelt werden.

Erfindungsgemäß wird vorzugsweise ein technisches CHP gespalten, das 65 bis 90 Gew.-% CHP enthält. Der Rest umfaßt im wesentlichen Cumol; ferner sind in geringem Umfang vor allem bei der Oxidation von Cumol gebildete Nebenprodukte enthalten.

Die homogene CHP-Spaltung wird vorzugsweise in einem oder mehreren parallel geschalteten Mikroreaktoren durchgeführt; auch eine Serienschaltung von Mikroreaktoren zur CHP-Spaltung ist jedoch nicht ausgeschlossen, wobei in jedem aufeinanderfolgenden Mikroreaktor eine Säurezugabe erfolgen kann. Die Serienschaltung kann zudem mit einer Parallelschaltung kombiniert werden.

Die Spaltreaktion von technischem CHP wird bevorzugt bei 45°C bis 75°C und Reaktionsdrücken von 1 bis 5 bar absolviert durchgeführt. Es kann ferner vorteilhaft sein, dem Reaktionsgemisch in geringem Umfang Wasser zuzugeben, vorzugsweise sind 0,3 bis 1 Gew.-% Wasser im Reaktionsgemisch einzustellen. Die Wasserzugabe kann vor oder im Mikroreaktor z. B. gemeinsam mit der Säure erfolgen. Die Verweilzeiten des Reaktionsgemisches in den CHP-Spaltreaktoren betragen in der Regel 0,5 bis 5 Minuten. Als Säurekatalysator dient vorzugsweise Schwefelsäure. Bevorzugt werden Verweilzeit und Säurezugabe so festgelegt, daß die CHP-Restkonzentration im Spaltprodukt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,3 Gew.-%, beträgt. Üblicherweise ist hierzu eine Säurekonzentration von 50 bis 500 Gew.-ppm im Reaktionsgemisch erforderlich.

Ein Teil des so gewonnenen Spaltproduktes kann zurückgeführt und mit dem Zustrom an technischem CHP vereint wieder der Spaltvorrichtung zugeführt werden. Der nicht zurückgeführte Teil des CHP-Spaltproduktes oder bei fehlender Kreislaufführung das gesamte CHP-Spaltprodukt wird anschließend wie z. B. in US-Patent 5 254 751 vorzugsweise einer geeigneten Spaltvorrichtung zur DMPC/DCP-Spaltung, d. h. zumindest einem Reaktor mit Rohrströmungsscharakteristik, zugeführt und hier entsprechend thermisch behandelt. Dabei kann es sich um einen oder mehrere Rohrreaktoren oder erneut um einen oder mehrere Mikroreaktoren handeln, wobei mehrere Mikroreaktoren wieder parallel und/oder in Serie geschaltet sein können. In einer besonders bevorzugten Ausführung werden ein Mikroreaktor für die CHP-Spaltung und ein Mikroreaktor für die DMPC/DCP-Spaltung zu einem kombinierten Mikroreaktor zusammengefaßt, der eine bauliche Einheit darstellt, wobei wieder mehrere dieser kombinierten Mikroreaktoren parallel geschaltet sein können. Die kombinierten Mikroreaktoren weisen vorzugsweise geeignete Kühlkanäle oder sonstige Einrichtungen wie z. B. Zusatzheizungen auf, um für die CHP-Spaltung und die DMPC/DCP-Spaltung unterschiedliche Temperaturprofile im Mikroreaktor zu erzeugen. Trotz der Kombination von CHP- und DMPC/DCP-Spaltung in einem Bauteil ist auch hier eine Kreislaufführung vom Spaltprodukt möglich; entweder derart, daß Spaltprodukt erst nach Durchlaufen der DMPC/DCP-Spaltung abgezweigt und rückgeführt wird, oder derart, daß der kombinierte Mikroreaktor Mikrokanäle zum Abzweigen von Spaltprodukt nach der CHP-Spaltung aufweist.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich

aufgrund der Selektivitätssteigerung Verbesserungen in der Cumolausbeute um ca. 0,5 Prozentpunkte oder mehr erreichen, was vor dem Hintergrund einer Jahresweltproduktion an Phenol von ca. 7 Mio. Tonnen eine signifikante Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bedeutet.

Ein weiterer Vorteil des erfundungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch Absenkung der Kreislaufverhältnisse oder den Verzicht auf eine Rückführung auch niedrigere CHP-Restkonzentrationen im Spaltprodukt eingestellt werden können, ohne daß dadurch zwangsläufig die Nebenproduktbildung und damit die Selektivität verschlechtert wird. Zwar muß zur Verringerung der CHP-Restkonzentration der Säurezusatz erhöht werden, wodurch die Nebenproduktbildung begünstigt wird; dieser Effekt kann aber durch die Selektivitätssteigerung durch Absenken des Kreislaufverhältnisses zumindest kompensiert oder noch übertroffen werden, so daß zumindest ohne Einbußen bei der Selektivität niedrigere CHP-Restkonzentrationen erzielt werden können. Bei einer Fahrweise mit einer CHP-Restkonzentration von z. B. 1 Gew.-% oder mehr ist die Gefahr des "Durchschlagens" von CHP in nachgeschaltete Behälter größer als bei Fahrweisen mit kleinen Restkonzentrationen. Entsprechend muß der sicherheitstechnische Aufwand bei Anlagen mit hoher CHP-Restkonzentration im Spaltprodukt höher sein. Daher sind niedrige Restkonzentrationen stets anzustreben.

Im folgenden wird an einigen Beispielen der Selektivitätsvorteil bei einer Spaltung mit geringen Kreislaufverhältnissen oder ohne Kreislauf in einem Mikroreaktor verdeutlicht.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einer Spaltapparatur gemäß Fig. 1 wird technisches CHP mit 67 Gew.-% CHP bis auf einen Restgehalt von 1,0 Gew.-% umgesetzt, dabei wird ein Kreislaufverhältnis von 17 eingestellt. Das CHP-Spaltprodukt enthält 0,21 Gew.-% Hochsieder (polymerisiertes AMS und Cumylphenole).

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Betreibt man die Spaltung von technischem CHP mit 67 Gew.-% CHP in einem erfundungsgemäßen Mikroreaktor mit den bereits beschriebenen hydraulischen Durchmessern von 200 µm für die Reaktionsseite und 900 µm für die Kühlseite mit einem Kreislaufverhältnis von 2 und stellt eine CHP-Restkonzentration von 1,0 Gew.-% ein, so erhält man 0,12 Gew.-% Hochsieder im CHP-Spaltprodukt. Gegenüber der Fahrweise in Beispiel 1 mit hohem Kreislaufverhältnis entspricht dies einer deutlichen Selektivitätsverbesserung.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Betreibt man die Spaltung von technischem CHP (67 Gew.-%) in dem Mikroreaktor aus Beispiel 2 ohne Kreislauf und stellt eine CHP-Restkonzentration von 1,0 Gew.-% ein, so erhält man nur 0,1 Gew.-% Hochsieder im Spaltprodukt. Gegenüber der Fahrweise in Beispiel 1 mit hohem Kreislaufverhältnis geht somit die Bildung von rückstandsbildenden Hochsiedern auf weniger als die Hälfte zurück.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton, durch säurekatalysierte homogene Spaltung von Cumolhydroperoxid in einer Spaltvorrichtung mit einem

oder mehreren Reaktoren mit Rohrströmungscharakteristik, dadurch gekennzeichnet, daß für die Spaltung zumindest ein Mikroreaktor mit Mikrokanälen für das Reaktionsgemisch verwendet wird, wobei der Säurekatalysator in jeden einzelnen dieser Mikrokanäle eindosiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Spaltprodukts zum Zulauf zur Spaltvorrichtung rückgeführt wird, wobei das Massenstromverhältnis von zurückgeföhrt Spaltprodukt zum Zulauf unter 5 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Spaltprodukts zum Zulauf zur Spaltvorrichtung rückgeführt wird, wobei das Massenstromverhältnis von zurückgeföhrt Spaltprodukt zum Zulauf 0,1 bis 4 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Spaltprodukts zum Zulauf zur Spaltvorrichtung rückgeführt wird, wobei das Massenstromverhältnis von zurückgeföhrt Spaltprodukt zum Zulauf 0,1 bis 2 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltvorrichtung ohne Rückführung von Spaltprodukt betrieben wird.

6. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroreaktoren parallel, in Serie oder beides geschaltet sind.

7. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroreaktoren eine volumenspezifische Oberfläche zur Wärmeübertragung von größer oder gleich 500 m²/m³ aufweisen.

8. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltung bei 45°C bis 75°C und Drücken von 1 bis 5 bar absolut erfolgt.

9. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Restkonzentration an Cumolhydroperoxid im Spaltprodukt 0,1 bis 1,5 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Restkonzentration an Cumolhydroperoxid im Spaltprodukt 0,1 bis 0,3 Gew.-% beträgt.

11. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Spaltvorrichtung zur Spaltung von Cumolhydroperoxid 0,5 bis 5 Minuten beträgt.

12. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Cumolhydroperoxid-Gehalt im Zulauf zur Spaltvorrichtung 65 bis 90 Gew.-% beträgt.

13. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Säurekatalysator Schwefelsäure dient.

14. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stellen, an denen der Säurekatalysator in die Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch eindosiert wird, gekühlt werden.

15. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Spaltprodukt der Cumolhydroperoxid-Spaltung anschließend in einem Reaktor mit Rohrströmungscharakteristik thermisch behandelt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Spaltprodukt der Cumolhydroperoxid-Spaltung anschließend in einem oder mehreren Mikroreaktoren thermisch behandelt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroreaktoren für die Spaltung von Cumolhydroperoxid und die Mikroreaktoren für die thermische Nachbehandlung des Spaltprodukts jeweils eine bauliche Einheit bilden.

5

18. Mikroreaktor zur Herstellung von Phenol und Aceton durch säurekatalysierte homogene Spaltung von Cumolhydroperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß er Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch und Mikro-Zuführungskanäle für den Säurekatalysator zum Reaktionsgemisch aufweist, wobei ein Zuführungskanal für Säure jeweils in einen Mikrokanal für das Reaktionsgemisch einmündet.

10

19. Mikroreaktor nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß er Mikrokanäle für ein Kühlmittel aufweist.

15

20. Mikroreaktor nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß er eine volumenspezifische Oberfläche zur Wärmeübertragung von größer oder gleich $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ aufweist.

20

21. Mikroreaktor nach zumindest einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikroreaktor bereits an den Stellen, an denen der Säurekatalysator in die Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch eindosiert wird, mit Kühlkanälen versehen ist.

25

22. Mikroreaktor nach zumindest einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokanäle für das Reaktionsgemisch einen hydraulischen Durchmesser von bis zu $1000 \mu\text{m}$ aufweisen.

23. Mikroreaktor nach zumindest einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Spaltprodukt der Cumolhydroperoxid-Spaltung anschließend im Mikroreaktor thermisch behandelt wird.

30

24. Vorrichtung zur Herstellung von Phenol und Aceton durch säurekatalysierte homogene Spaltung von Cumolhydroperoxid in einem oder mehreren Reaktoren mit Rohrströmungscharakteristik, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen oder mehrere Mikroreaktoren gemäß zumindest einem der Ansprüche 18 bis 23 aufweist.

35

40

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

Fig. 1

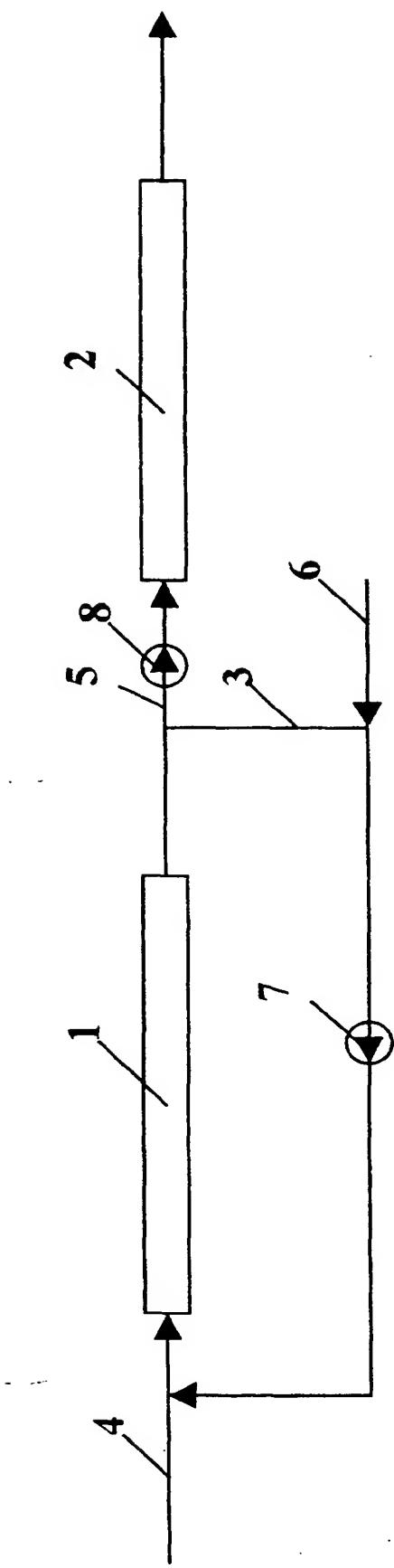


Fig. 2

